






HIGH STABILITY POLYMER ELECTROLYTE > 4 VOLTS AS ELECTROLYTE FOR A HYBRID SUPERCONDENSER AND ELECTROCHEMICAL GENERATOR

Patent number: CA2367290
Publication date: 2003-07-16
Inventor: CHAREST PATRICK (CA); ALLAIRE FRANCOIS (CA);
PERRIER MICHEL (CA); ZAGHIB KARIM (CA); GUERFI
ABDELBAST (CA); DUPUIS ELISABETH (CA);
ARMAND MICHEL (CA)
Applicant: HYDRO QUEBEC (CA)
Classification:
- International: C08F283/00; C08F290/06; C08G65/26; C08G65/333;
C08L33/12; C08L71/02; C09D133/12; H01G9/02;
C08F283/00; C08F290/00; C08G65/00; C08L33/00;
C08L71/00; C09D133/10; H01G9/02; (IPC1-7):
H01M6/18
- european: C08F283/00; C08F290/06B; C08G65/26C1L;
C08G65/333L; C08L33/12; C08L71/02; C09D133/12;
H01G9/02D
Application number: CA20022367290 20020116
Priority number(s): CA20022367290 20020116

Also published as:

 WO03063287 (A3)
 WO03063287 (A2)
 EP1466379 (A3)
 EP1466379 (A2)
 US2005234177 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CA2367290

Abstract of corresponding document: **US2005234177**

Polymer electrolyte for an electrochemical generator based on at least a four branched polymer, at least a poly(vinylidene fluoride), a poly(vinylidene fluoro-co-hexafluoropropene copolymer), a poly(tetrafluoroethylene), a poly(ethylene-co-propylene-co-5-methylene-2-norbornene) or an ethylene propylene-diene copolymer, a polyol, a poly(methylmethacrylate, a poly(acrylonitrile), SiO_2 , Al_2O_3 , or nano TiO_2 non coated or coated with an organic material. This electrolyte allows to prepare electrolytic compositions that can be used in high performance electrochemical devices.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2367290 A1 2003/07/16

(21) 2 367 290

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2002/01/16

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2003/07/16

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ H01M 6/18

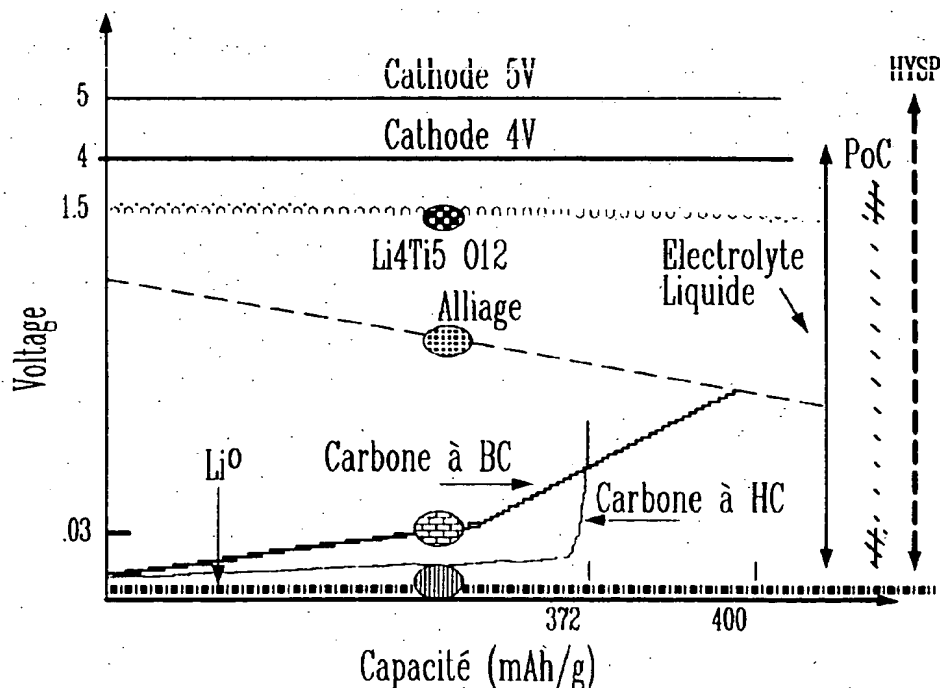
(71) Demandeur/Applicant:
HYDRO QUEBEC, CA

(72) Inventeurs/Inventors:
ZAGHIB, KARIM, CA;
PERRIER, MICHEL, CA;
GUERFI, ABDELBAST, CA;
DUPUIS, ELISABETH, CA;
CHAREST, PATRICK, CA;
ALLAIRE, FRANCOIS, CA;
ARMAND, MICHEL, CA

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : ELECTROLYTE POLYMERE A HAUTE STABILITE > 4 VOLTS COMME ELECTROLYTE POUR
SUPERCONDENSATEUR HYBRIDE ET GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE

(54) Title: HIGH STABILITY POLYMER ELECTROLYTE > 4 VOLTS AS ELECTROLYTE FOR A HYBRID
SUPERCONDENSER AND ELECTROCHEMICAL GENERATOR



(57) Abrégé/Abstract:

Électrolyte polymère pour un générateur électrochimique à base d'au moins un polymère à quatre branches, d'au moins un poly(vinylidènefluorure), un copolymère poly(vinylidène fluoro-co-hexafluoropropène), un poly(tetrafluoroéthylène), un poly(éthylène-co-propylène-co-5-méthylène-2-norbornène) ou un copolymère éthylène propylène-diène, un polyol, un poly(méthylmétacrylate), un poly(acrylonitrile), SiO_2 - Al_2O_3 , ou nano TiO_2 enrobé ou non d'une matière organique. Cet électrolyte permet la préparation de dispositifs électrochimiques à haute performance.

Canada

<http://opic.gc.ca> • Ottawa-Hull K1A 0C9 • <http://cipo.gc.ca>



ABRÉGÉ DESCRIPTIF

Électrolyte polymère pour un générateur électrochimique à base d'au moins un polymère à quatre branches, d'au moins un poly(vinylidènefluorure), un copolymère
5 poly(vinylidène fluoro-co-hexafluoropropène), un poly(tetrafluoroéthylène), un poly(éthylène-co-propylène-co-5-méthylène-2-norbornène) ou un copolymère éthylène propylène-diène, un polyol, un poly(méthylmétacrylate, un poly(acrylonitrile), SiO₂-Al₂O₃, ou nano TiO₂ enrobé ou non d'une matière organique. Cet électrolyte permet la préparation de dispositifs électrochimiques à haute performance.

**Électrolyte Polymère à haute stabilité > 4 Volts comme électrolyte pour
supercondensateur hybride et générateur électrochimique**

DOMAINE DE L'INVENTION

5

La présente invention est relative à un électrolyte polymère (High voltage stable polymer : HVSP). Ce polymère est constitué d'un polymère en étoile de type polyéther à au moins quatre branches ayant des terminaisons contenant les fonctions suivantes : acrylate ou méthacrylate et alkoxy, allyloxy et/ou vinyloxy, dont au moins

10

une, et de préférence dont au moins deux de ces fonctions sont actives pour permettre une réticulation. Son voltage de stabilité est nettement supérieur à 4 Volts.

La présente invention est également relative à des procédés permettant la préparation d'un polymère sec ou plastifiant et à son utilisation notamment dans le domaine des

15

supercondensateurs hybrides et générateurs électrochimiques.

ÉTAT DE L'ART

La commercialisation de la batterie lithium-ion par Sony (1990)⁽¹⁾ a permis

20

une expansion et une percée importante des batteries dans le domaine des portables (téléphone, ordinateur). La technologie des batteries Li-ion est basée sur des électrodes à intercalation de lithium en particulier l'anode qui est constituée de graphite. Lors de la première charge, un film de passivation se forme à la surface du carbone. La chimie et la composition de ce film de passivation est complexe. Le

25

protocole électrochimique de la formation de ce film reste un secret industriel. De 1990 à 1999, la chimie de la batterie Li-ion était à l'état liquide. L'extrapolation de la même chimie à des volumes pour les applications des voitures électriques reste problématique à cause de la réactivité de l'électrolyte liquide qui met en jeu la sécurité de la batterie à grande échelle.

A partir de 1999, la technologie dite «Li-ion polymère » a été commercialisée en particulier par des firmes japonaises. Cette technologie utilise des polymères gellifiés (« gels ») comme électrolyte, la proportion de polymère variant de 5 à 10 % en poids dans l'électrolyte. L'anode est de type graphite, la cathode est de type
5 LiCoO₂. Le voltage moyen de cette technologie est de 3.6 Volts. L'un des grands avantages de cette technologie réside dans la simplification, en particulier pour les générateurs de forme prismatique, de plus en plus demandés, l'absence de liquide libre permet l'utilisation d'emballages de type « laminé métal plastique » flexibles et étanches : ce qui permet d'augmenter l'énergie spécifique massique et volumétrique.
10 La puissance électrochimique obtenue par la mise en œuvre de cette technologie est cependant limitée à des vitesses de décharge < 2C (charge-décharge en 30 minutes).

L'utilisation des polyéthers comme électrolyte dans des générateurs a été décrite par la société DKS (US-A-5.356.553), par Yuasa Inc. (US-A-5.436.090) et
15 par la société Hydro-Québec (US-A-6.280.882). Ce type de polyether qui est stable à un voltage < 3.9 Volts est compatible avec les technologies à électrolyte polymère telle que celles développées par la société Hydro-Québec qui utilise des cathodes de type oxydes de vanadium entre 2,2 et 3,4 Volts, ou récemment LiFePO₄ qui opère à un voltage constant de 3.5 Volts. En revanche ce type de polyéther s'est avéré
20 instable avec des cathodes de type 4 ou 5 Volts qui utilisent des cathodes à base de LiMn₂O₄ ou LiCoPO₄.

Ces technologies permettent d'avoir de l'énergie et de la puissance allant jusqu'à 12 C (charge-décharge en 5 minutes). Cette technologie opère à des voltages supérieurs
25 à 4 Volts vs Li+/Li. Pour augmenter la sécurité des générateurs utilisant cette

technologie et pour augmenter davantage sa densité d'énergie, il faut utiliser un électrolyte polymère stable à des voltages > 4 Volts.

DANS LES DESSINS

5

La Figure 1 : illustre les différentes anodes et cathodes avec le potentiel moyen de chaque électrode en fonction de la stabilité du polymère (HVSP) de cette invention comparativement à un polyéther classique (POC).

- 10 **La Figure 2** : illustre les différentes applications du « High Voltage Stable Polymer » (HVSP) comme électrolyte avec différentes anodes et cathodes pour des batteries et pour des supercondensateurs.

- 15 **La Figure 3** : illustre un procédé électrochimique selon l'invention pour détecter le courant d'oxydation et montrer la limite de voltage de fonctionnement du polymère.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

- 20 La présente invention est relative à un polymère (High Voltage Stable Polymer : HVSP). Ce polymère est constitué de polyéther de type étoile d'au moins quatre branches avec une terminaison hybride (acrylate ou méthacrylate et alkoxy, allyloxy, vinyloxy). Son voltage de stabilité est nettement supérieur à 4 Volts.

La présente invention est également relative à des procédés permettant la préparation d'un polymère sec ou plastifiant et à son utilisation notamment dans le domaine des supercondensateurs hybrides et des générateurs électrochimiques.

5 **DESCRIPTION DE L'INVENTION**

Dans le cadre de la présente invention, l'expression dispositif électrochimique couvre notamment les batteries, les supercondensateurs et les supercondensateurs hybrides.

Une batterie étant un dispositif électrochimique comportant au moins une anode et
10 une cathode faite d'un matériau à insertion ou d'un polymère conducteur.

Un supercondensateur comporte au moins deux électrodes à double couche sans insertion et ne faisant pas appel à une réaction d'insertion et un supercondensateur hybride comporte au moins une électrode à insertion et au moins une électrode à
15 double couche.

Un premier objet de la présente invention est illustré dans la Figure 1.

Le fonctionnement des anodes et des cathodes est représenté par leur voltage moyen respectif.
20

Une batterie ou supercondensateur est généralement représentée comme suit :

Anode/Electrolyte/Cathode : (1)

Quatre types d'anode sont montrés dans la Figure 1, à savoir les anodes :

- 25
- lithium métallique ;
 - carbone et graphite ;

- alliage à base de lithium ;
- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Deux types de cathode sont montrés dans la Figure 1, à savoir les cathodes :

- 5
- 4 Volts (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2); et
 - 5 Volts (LiCoPO_4 , carbone à grande surface : carbone double couche).

Dans le cadre de la présente invention, on appelle carbone à grande surface (spécifique) un carbone ayant une surface spécifique supérieure à $50 \text{ m}^2/\text{grammes}$.

- 10
- Plus particulièrement dans le cas de la Figure 1, le carbone à grande surface possède une surface de $80 \text{ m}^2/\text{grammes}$.

- Pour assurer toute combinaison de matériaux selon la relation 1 et la Figure 1, il faut que le polymère soit stable en réduction et en oxydation. Le seul polymère qui réunit
- 15 les propriétés mentionnées ci-dessus est l'électrolyte polymère selon l'invention, aussi appelée HVSP (nom chimique). Ce polymère est à base de polyéther à structure étoile à au moins quatre branches avec une terminaison hybride (acrylate et alkoxy). Son voltage de stabilité est nettement supérieur à 4 Volts. On sait que les polymères de type étoile permettent, y compris dans le cas des polyéthers, de diminuer la
- 20 tendance à la cristallinité. Des polymères de type étoile à 3 branches dérivés du glycérol ou du triméthylol-propane ont été utilisés pour la constitution d'électrolyte polymères, réticulables par des terminaison acrylates ou méthacrylates. Cependant la structure du polymère n'est censé changer en rien la stabilité chimique et donc électrochimique du polymère. D'une manière surprenante et inexpliquée, il a été
- 25 trouvé que les polymères en étoile à au moins quatre branches possèdent un domaine

de stabilité nettement supérieur à celui des polymères linéaires ou en étoile à trois branches précités (stables à < 3,9 Volts).

5 La compatibilité physico-chimique de HVSP avec les graphites permet de former un film de passivation stable à la surface des graphites et d'assurer une bonne cyclabilité à long terme avec les cathodes de 4 Volts et plus.

10 Le HVSP utilisé dans cette invention est fabriqué par DKS Japon et porte la référence Commerciale ELEXCEL MP210-1. Ce polymère est un liquide visqueux transparent et sans solvant, à température ambiante, possède les propriétés physico-chimiques suivantes :

	- humidité en ppm	20>
	- ion métallique alcalin (ppm , comme Na+).....	10>
	- ion chlorure (ppm, comme Cl ⁻)	10>
15	- acide acrylique (ppm)	10>
	- poids moléculaire	10100
	- apparence*	liquide transparent visqueux.

* à 25 ° C, la viscosité est typiquement d'environ 3.5 Pa.sec.

20

Ce polymère possède quatre branches avec une terminaison hybride (acrylate et alkoxy). La terminaison acrylate sert à la réticulation du polymère. La réticulation peut être réalisée par plusieurs méthodes, soit par irradiation UV, faisceau d'électrons, aussi appelé (EB) pour « électron beam », ou par voie thermique en
25 sélectionnant l'initiateur adéquat.

Il s'est avéré que la terminaison acrylate, méthacrylate, allyloxy ou vinyloxy sert à assurer la réticulation du polymère et que la ou les terminaisons alkoxy servent à assurer la stabilité du polymère en oxydation.

- 5 Pour détecter la limite du voltage de fonctionnement du polymère avec le courant d'oxydation, une nouvelle méthode électrochimique a été mise en œuvre (Figure 2). Selon ce mode de réalisation de la présente invention, la cathode est un composite de polymère et de carbone à grande surface épandu sur un collecteur de courant d'aluminium. Grâce à la surface développée par le carbone, ce matériau joue le rôle
- 10 de détecteur et peut déceler n'importe quel courant d'oxydation, d'un ordre de 2 μ A. L'électrolyte sous forme solide ou sous forme liquide, imbibée dans une membrane de type polyoléfine microporeuse, comme le Celgard[®], est stable à haut voltage.

- 15 L'anode est composée de lithium métallique qui sert comme électrode de référence et comme contre-électrode.

- La méthode électrochimique utilisée est la cyclovoltammétrie lente mise en œuvre avec une vitesse de balayage à 10 mV/h. Cette méthode illustre le courant d'oxydation en fonction du voltage : à chaque fois que le courant se rapproche de
- 20 zéro, le voltage de fonctionnement du polymère est stable.

La Figure 3 illustre les différents types de technologie susceptibles d'être associées au polymère HVSP, à savoir :

- 25 I) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / HVSP/Carbone : supercondensateur hybride

Dans cette configuration :

- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ représente l'anode à insertion, HVSP est l'électrolyte et le séparateur, la cathode est à base de carbone (de préférence à base de graphite) de grande surface spécifique, c'est à dire d'une surface
5 spécifique supérieure à $50 \text{ m}^2/\text{grammes}$ et de préférence comprise entre 500 et $2.500 \text{ m}^2/\text{grammes}$; plus préférentiellement encore d'environ $2.400 \text{ m}^2/\text{grammes}$ (d'environ $1200 \text{ m}^2/\text{grammes}$ dans le cas du graphite ce qui représente la limite théorique des plans intérieurs du graphite) ; le mécanisme relié à cette cathode est celui de la double couche (CDL) ;
10 - l'électrolyte peut se présenter sous deux formes :
 - sèche et contenant de 40 à 85 %, de préférence environ 50 % en poids de matrice polymère, le complément étant un sel de lithium ou d'un mélange de sels pour assurer la conductivité ionique, les sels étant préférentiellement choisis parmi :
15 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$: LiTFSI, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$: BETI, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 , LiAsF_6 ;
 - gel et contenant de 5 à 75 % en poids de polymère ELEXCEL et 95 % à 25 % de plastifiant, le plastifiant étant un mélange de solvant organique tel que : EC (carbonate d'éthylène), PC
20 (carbonate de propylène), γ -GBL(γ -butyrolactone), carbonate de diméthyle (DMC), carbonate de diéthyle (DEC), TESA (tétra éthyl-sulfone amide), éthyl méthyl carbonate (EMC), le sel ou le mélange de sel étant à une concentration variant de
25 0,75 à 2M par rapport au plastifiant.

La mise en oeuvre de cette technologie (I) permet de faire fonctionner des matériaux d'électrode au delà de 4 Volts ; l'utilisation de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ne demande aucune formation préalable.

5 **II) Graphite/ HVSP/Carbone : supercondensateur hybride**

Dans cette configuration, le graphite constitue l'anode à insertion, HVSP est l'électrolyte et le séparateur, la cathode est à base de carbone de grande surface, le mécanisme relié à cette cathode est de type double couche (CDL).

10

L'électrolyte se présente sous deux formes :

15

- sèche et contenant de 40 à 85 %, de préférence d'environ 50 % en poids de matière polymère, le complément étant un sel de lithium ou un mélange de sels pour assurer la conductivité ionique, les sels étant préférentiellement choisis parmi : $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$: LiTFSI, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$: BETI, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 , LiAsF_6 ,

20

- de gel et contenant de 5 à 75 % en poids de matière polymère et 95 à 25 % en poids de plastifiant liquide, le plastifiant est un mélange de solvant organique tel que : EC (carbonate d'éthylène), PC (carbonate de propylène), γ -GBL (gamma-butyrolactone), diméthyle carbonate (DMC), diéthyle carbonate (DEC), TESA (tétra éthyle sulfone amide), carbonate de méthyle éthyle (EMC), le sel ou le mélange de sels étant présent dans le solvant à une concentration variant de 0,75 à 2M par rapport au plastifiant.

25

Le mise en oeuvre de la technologie (II) permet d'atteindre une stabilité des matériaux > à 4,5 Volts. L'électrolyte polymère HVSP est stable en réduction et

permet de former éventuellement un film de passivation à la surface du graphite. Il est stable en oxydation et peut assurer une bonne cyclabilité. Il faut réaliser une « formation électrochimique préalable » par une séquence cyclage approprié avant utilisation du générateur électrochimique.

5

III) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / HVSP/Cathode 5Volts (LiCoPO_4) : Li-ion

L'anode et la cathode sont des matériaux à insertion, HVSP est l'électrolyte.

10

L'électrolyte se présente sous deux formes :

- sèche et contenant de 40 à 85 % en poids, de préférence environ 50 % en poids de matrice polymère et le complément étant constitué d'un sel de sels de lithium ou d'un mélange de sels pour assurer la conductivité ionique, les sels étant préférentiellement choisis parmi : $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$: LiTFSI, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$: BETI, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 , LiAsF_6 ,

15

- de gel et contenant de 5% à 75 % en poids de gel et de matrice polymère et 95 à 25 % de plastifiant, le plastifiant étant un mélange de solvant organique tel que : EC (carbonate d'éthylène), PC (carbonate de propylène), γ -GBL(γ -butyrolactone), diméthyle carbonate (DMC), diéthyle carbonate (DEC), TESA (tétra éthyle sulfone amide), carbonate de méthyle éthyle (EMC), le sel ou le mélange de sels étant présents à une concentration variant de 0,75 à 2M par rapport au plastifiant.

20

La mise en œuvre de la technologie (III) permet d'atteindre une stabilité des matériaux > 4,5 Volts. L'utilisation de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ne demande aucune formation préalable.

5 IV) Graphite/ HVSP/ Cathode 5 Volts (LiCoPO_4) : batteries Li-ion

Dans cette configuration l'anode (graphite) et la cathode sont des matériaux à une insertion, HVSP constitue l'électrolyte et le séparateur. Le mécanisme relié à cette anode est de type GIC (graphite Intercalation Compound).

10

L'électrolyte peut se présenter sous deux formes :

- sèche et contenant de 40 à 85 %, de préférence d'environ 50 % en poids de matrice polymère et le complément étant constitué d'un sel de lithium ou d'un mélange de sels pour assurer la conductivité ionique, les sels sont
15 choisis de préférence parmi : $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$: LiTFSI, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$: BETI, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 , LiAsF_6 ,
- de gel et contenant de 5 à 75 % en poids gel et de matrice polymère et 95 à 25 % de plastifiant, le plastifiant est un mélange de solvant organique tel
20 que : EC (carbonate d'éthylène), PC (carbonate de propylène), γ -GBL(γ -butyrolactone), diméthyle carbonate (DMC), diéthyle carbonate de (DEC), TESA (tétra éthyle sulfone amide), carbonate de méthyle éthyle (EMC), le sel ou le mélange de sels étant à une concentration variant de 0,75 à 2M par rapport au plastifiant.

25 La mise en œuvre de la technologie (IV) permet d'atteindre une stabilité des matériaux > 4,5 Volts. Le polymère HVSP est stable en réduction et peut former

un film de passivation à la surface du graphite. Il est stable en oxydation et peut assurer une bonne cyclabilité. Il faut réaliser une formation préalable au supercondensateur.

- 5 L'exemple qui suit est seulement donné à titre illustratif et ne serait constituer une quelconque limitation de l'objet de l'invention.

Exemple

- 10 80 % en poids du polymère étoile ELEXCEL MP210-1 à quatre branches est mélangé avec 20 % en poids d'un PVDF (KUREHA, Japan, KF 1.300) d'un poids moléculaire moyen de 500.000 g/mole, pour former la matrice polymère.

- 15 Puis, 78% en poids de cette matrice polymère sont mélangés avec 22 % en poids de carbone de Shawinigan.

- 20 Ce mélange est épandu sur un collecteur en aluminium, puis chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote. Ensuite, le séchage est complété pendant 2 heures sous vide. Cette électrode est montée en face d'un lithium métal séparé par un Celgard (de référence 2.300) imbibé dans un électrolyte EC+DMC-1M LiClO₄.

Le test électrochimique réalisé est une cyclovoltammétrie lente (10mV/h) entre 3 et 4,5 Volts.

Dans ce domaine, une stabilité en oxydation a été obtenue comparativement à un polyéther standard à trois branches dont le courant d'oxydation augmente d'une manière significative vers 3,9 Volts.

Revendications

1. Électrolyte polymère pour un générateur électrochimique à base :

- 5 - d'au moins un polymère à quatre branches (qui est de préférence un des polymères définis dans les colonnes 1 et 2 du brevet américain US-A-6.190.804), ayant de préférence des terminaisons hybrides, plus préférentiellement encore des terminaisons hybrides acrylates (de préférence méthacrylate) et alkoxy (de préférence alkoxy avec de 1 à 8
- 10 atomes de carbone, plus préférentiellement encore méthoxy ou éthoxy), ou encore vinyl; une branche (et de préférence au moins deux branches) étant susceptible(s) de donner lieu à une réticulation ;
- d'au moins un composant choisi dans les familles suivantes :
- 15 - des poly(vinylidènefluorure), aussi appelés (PVDF), de formule chimique $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$, avec n variant de préférence entre 1.000 et 4.000, de préférence tels que n est voisin de 150, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1
- 20 million, plus préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 100.000 et 250.000;
- des copolymères poly(vinylidène fluoro-co-hexafluoropropène), de formule $[(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3))_{1-x}]_n$ aussi appelés (PVDF-HFP),
- 25 avec n variant de 1.000 à 4.000, de préférence n varie de 2.000 à 3.000, plus préférentiellement encore n est voisin de 150 et x varie de préférence entre 0,12 et 0,5, préférentiellement ceux ayant un poids

moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, plus
préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen
compris entre 100.000 et 250.000;

- 5 - des poly(tetrafluoroéthylène), aussi appelés (PTFE), de formule
chimique $(CF_2-CF_2)_n$, avec n variant de 5 à 20.000, de préférence n
variant de 50 à 10.000, préférentiellement ceux ayant un poids
moléculaire moyen compris entre 500 et 5 millions, plus
préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen
10 compris entre 5.000 et 1.000.000, de préférence d'environ 200.000;
- des poly(éthylène-co-propylène-co-5-méthylène-2-norbornène) ou des
copolymères éthylène propylène-diène, aussi appelés EPDM,
préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris
15 entre 10.000 et 250.000, de préférence compris entre 20.000 et
100.000;
- des polyols, de préférence des polyols tels que :
- 20 - l'alcool polyvinylique avec un poids moléculaire moyen qui est de
préférence compris entre 50.000 et 1 million, ou une cellulose, de
préférence d'un poids moléculaire moyen compris entre 5.000 et
250.000 dont une partie des groupements OH est remplacée par
des groupements OCH_3 , OC_2H_5 , OCH_4OH , $OCH_2CH(CH_3)OH$,
25 $OC(=O)CH_3$, ou $OC(=O)C_2H_5$, et

- 5 - les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène, de préférence ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 1.000 et 5.000, de préférence pur ou en mélange avec de l'oxyde de propylène sur du glycérol ou du triméthylolpropane, et éventuellement réticulés par un di ou tri-isocyanate de formule $(\text{O}=\text{C}=\text{N})_x\text{-R}$ avec $2 < x < 4$ et R représentant un groupement aryl ou alkyl assurant la polyfonctionnalité avec le groupe $(\text{O}=\text{C}=\text{N})_x$;
- 10 - des poly(méthylmétacrylate) aussi appelés (PMMA), de formule $[(\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3))_n]$, avec n variant de préférence entre 100 et 10.000, plus préférentiellement encore n variant de 500 à 5.000, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, de préférence ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 50.000 et 500.000;
- 15 - des poly(acrylonitrile), aussi appelés (PAN), de formule chimique $[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CN})]_n$ avec n variant de 150 à 18.800, plus préférentiellement encore n variant de 300 à 4.000, préférentiellement ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 10.000 et 1 million, plus

20 préférentiellement encore ceux ayant un poids moléculaire moyen compris entre 20.000 et 200.000;
- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; et
- 25 - nano TiO_2 enrobé ou non d'une matière organique qui est de préférence compatible (c'est à dire stable et/ou ne générant aucune réaction

secondaire parasite), avec un ou plusieurs des polymères définis dans les colonnes 1 et 2 du brevet US-A-6.190.804), la matière inorganique étant préférentiellement choisie dans le groupe constitué par au moins un polyol et/ou par un copolymère polyéthyle-polyoxyde d'éthylène et/ou d'une
 5 matière inorganique qui est de préférence SiO_2 et/ou Al_2O_3 .

2. Électrolyte polymère selon la revendication 1, comportant en outre un sel tel que LiTFSI, ou un mélange de sels avec un plastifiant.
- 10 3. Électrolyte polymère selon la revendication 2 sous forme sèche (free solvent), obtenue par addition d'un sel de lithium ou d'un mélange de sels dans la matrice polymère (assurant la conductivité ionique).
4. Électrolyte polymère selon la revendication 3, dans laquelle les sels sont de type:
 15 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$: LiTFSI, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$: BETI, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 , LiAsF_6 .
5. Électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel le plastifiant est constitué par au moins un mélange de solvant organique choisi de
 20 préférence dans le groupe constitué par: un carbonate d'éthylène, un carbonate de propylène, une γ -gamma butyrolactone, un carbonate de diméthyle, un carbonate de diéthyle, une tétra éthyl-sulfone amide, et un carbonate de méthyl-éthyl (EMC).

6. Composition électrolytique obtenue à partir d'un électrolyte polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, en soumettant les composants dudit électrolyte à des conditions permettant de réaliser leur réticulation.
- 5 7. Composition électrolytique selon la revendication 6, dans laquelle la réticulation se fait par UV, par traitement thermique et/ou par faisceau d'électron (EB).
8. Composition électrolytique selon la revendication 6 ou 7, dans laquelle la réticulation se fait en présence d'au moins un sel de lithium.
- 10 9. Composition électrolytique selon la revendication 6 ou 7, dans laquelle la réticulation se fait en l'absence de sels de lithium.
- 15 10. Composition électrolyte selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans laquelle la réticulation est réalisée par voie thermique *in situ* dans une batterie ou dans un supercondensateur hybride une fois construit et contenant la dite composition électrolytique.
- 20 11. Composition électrolytique selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, sous forme d'un gel.
12. Dispositif électrochimique (de préférence batterie, supercondensateur ou supercondensateur hybride) comprenant :
- 25 - au moins un électrolyte tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou au moins une composition électrolytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11;

- une anode électroactive de préférence de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, et
- une cathode de type 3,5 à 5 Volts tel que celles constituées à partir de LiCoPO_4 et/ou de $\text{Li}(\text{Mn}_{0.66}\text{Ni}_{0.34})\text{O}_2$ ou autres.

5 **13. Supercondensateur selon la revendication 12 comprenant:**

- au moins un électrolytique polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou au moins une composition électrolytique selon l'une quelconque des revendications 6 à 11 ;
- une anode électroactive de préférence de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; et
- 10 - une cathode électroactive de préférence de type carbone de grande surface.

15 **14. Supercondensateur selon la revendication 13, dans lequel le carbone est sous forme de particules ayant une surface spécifique supérieure ou égale à $2 \text{ m}^2/\text{g}$ et inférieure ou égale à $2.500 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence sous forme de particules ayant une surface spécifique supérieure ou égale à $50 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence comprise entre 50 et $2.400 \text{ m}^2/\text{g}$.**

20 **15. Supercondensateur selon la revendication 13 ou 14, dans lequel la cathode électroactive est de type polymère conducteur et est de préférence constituée d'au moins un polymère conducteur à haut voltage tel qu'une polyaniline et/ou tel qu'un polythiophène et/ou tel qu'un arylthiophène, de préférence choisis parmi les 3-arylthiophènes.**

25 **16. Supercondensateur selon la revendications 12, dans lequel l'anode électroactive est de type GIC (Graphite Intercalation Compound), de préférence composée de**

graphite naturel et/ou artificiel, et/ou de carbone à haute cristallinité, de préférence le carbone est traité avant d'être utilisé pour constituer l'électrode, à des températures $> 2.000^{\circ}\text{C}$ (deux mille degrés Celsius).

- 5 17. Supercondensateur selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, dans lequel l'anode électroactive est constituée d'une couche de carbone de type à basse cristallinité, de préférence de type carbone traité à des températures inférieures ou égales à 2.000°C et/ou d'un carbone dur (hard carbone).
- 10 18. Dispositif électrochimique selon la revendication 12 ou supercapaciteur selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, dans lequel l'anode électroactive est de type alliage de lithium, tel que AlLi et/ou $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}_{22}$ ou autres.
- 15 19. Dispositif électrochimique selon la revendication 12 ou supercondensateur selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, dans lequel la cathode électroactive est de type 4 Volts et est préférentiellement constituée d'au moins un des constituants LiCoO_2 , LiMn_2O_4 et/ou LiNiO_2 ou les composés mettant en jeu les couples rédox de ces éléments, seuls ou en mélange.
- 20 20. Dispositif électrochimique selon la revendication 12 ou supercondensateur selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, dans lequel l'anode électroactive est de type GIC (Graphite Intercalation Compound), constituée de graphite naturel et/ou artificiel, et/ou de carbone à haute cristallinité, de préférence le carbone est thermiquement traité à des températures supérieures ou égales à 2.000°C .

21. Dispositif électrochimique selon la revendication 12 ou supercapaciteur selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, dans lequel l'anode électroactive est constituée par un carbone à basse cristallinité de préférence par un carbone traité à des températures $< 2.000^{\circ}\text{C}$.
- 5 22. Supercapacité ou dispositif selon la revendication 12, dans lequel l'anode électroactive est de type alliage de lithium, tel que AlLi et/ou $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}_{22}$ ou autres.
- 10 23. Supercapacité selon l'une quelconque des revendications 14 à 22, dans lequel, l'anode électroactive est de type lithium métallique.
24. Électrolyte polymère, composition électrolytique, dispositif électrochimique, supercondensateur et utilisation tels que décrits dans la description.

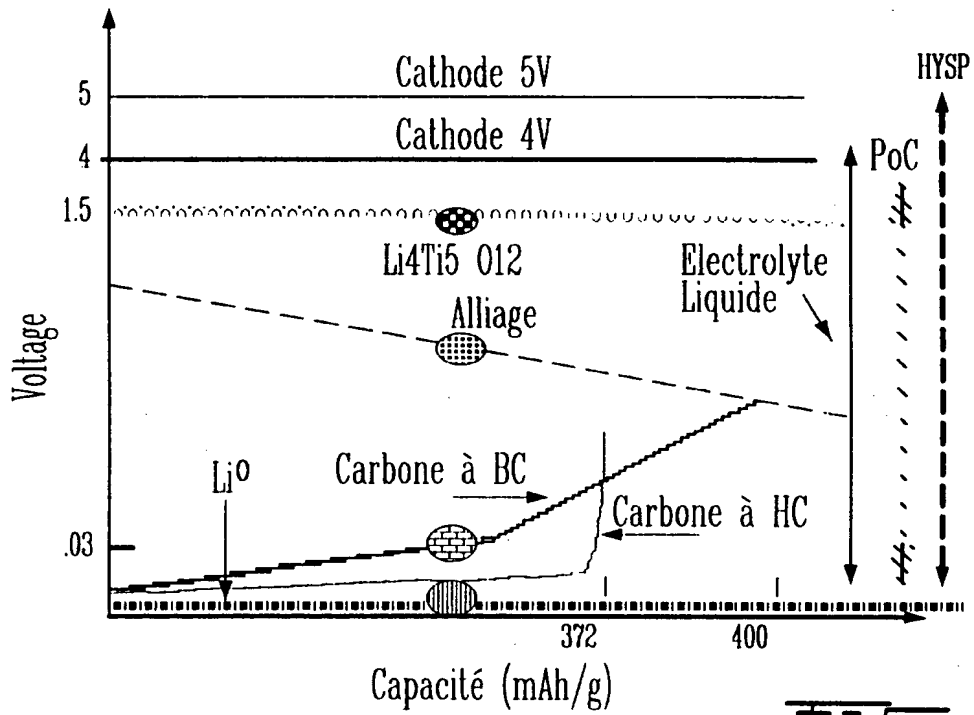
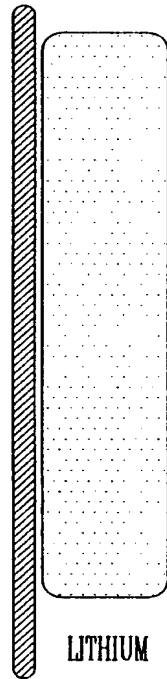


FIG - 1

COLLECTEUR S.S

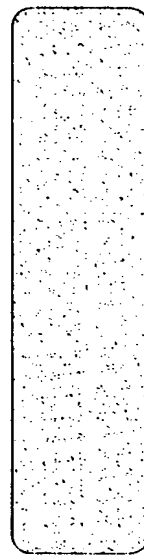
COLLECTEUR S.S



LITHIUM



ELECTROLYTE

CARBONE
COMPOSITE

TEST DE STABILITE

FIG - 2

